

24.12.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   9 月 1 1 日  
Date of Application:

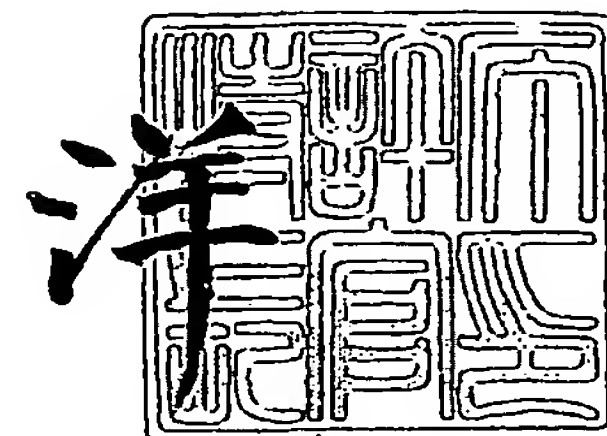
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 1 9 8 7 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 3 1 9 8 7 5 ]

出      願      人            本田技研工業株式会社  
Applicant(s):            クラレケミカル株式会社

2 0 0 5 年   2 月   3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 H103198501  
【提出日】 平成15年 9月11日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01G 9/058  
C01B 31/08

【発明者】  
【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内  
【氏名】 藤野 健

【発明者】  
【住所又は居所】 岡山県備前市鶴海4342 クラレケミカル株式会社内  
【氏名】 西村 修志

【特許出願人】  
【識別番号】 000005326  
【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【特許出願人】  
【識別番号】 000181343  
【氏名又は名称】 鹿島石油株式会社

【特許出願人】  
【識別番号】 390001177  
【氏名又は名称】 クラレケミカル株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100071870  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 落合 健

【選任した代理人】  
【識別番号】 100097618  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 仁木 一明

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 003001  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

炭素化物にアルカリ賦活処理を施して、電気二重層キャパシタの電極用活性炭を製造するに当り、前記炭素化物として、平均真比重 $M_G$ が $1.450 \leq M_G \leq 1.650$ であり、且つ真比重の範囲 $r$ が $r \leq 0.025$ であるものを用いることを特徴とする電気二重層キャパシタの電極用活性炭の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気二重層キャパシタの電極用活性炭の製造方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は電気二重層キャパシタの電極用活性炭の製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

本出願人は、先に、この種の活性炭として、B E T比表面積と細孔容積をそれぞれ特定したものを提案した（特許文献1 参照）。

【特許文献1】 特願 2 0 0 3 - 1 5 0 8 6 9 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 3】

しかしながら、前記先行技術について種々検討を加えたところ、静電容量については問題が無いものの、耐久性についてやや難点のあることが判明した。

【0 0 0 4】

本発明は前記に鑑み、優れた耐久性を備え、高い静電容量を長期に亘り維持することが可能な活性炭を得ることができる前記製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 5】

前記目的を達成すべく本発明によれば、炭素化物にアルカリ賦活処理を施して、電気二重層キャパシタの電極用活性炭を製造するに当り、前記炭素化物として、平均真比重 $M_G$ が $1.450 \leq M_G \leq 1.650$ であり、且つ真比重の範囲 $r$ が $r \leq 0.025$ であるものを用いる、電気二重層キャパシタの電極用活性炭の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0 0 0 6】

本発明によれば、前記のような手段を採用することによって、優れた耐久性を備え、高い静電容量を長期に亘り維持することが可能な前記活性炭を得ることができる。前記活性炭を有する分極性電極を備えた電気二重層キャパシタの場合、耐久テストにおける電圧印加時間が1200時間に達した後も、静電容量維持率が78%以上である、といった耐久性を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 0 7】

本発明の適用対象である円筒型電気二重層キャパシタは図1～5に示されており、またボタン型電気二重層キャパシタは図6に示されている。

【0 0 0 8】

図1、2において、円筒型電気二重層キャパシタ1は円筒状密閉容器2を有し、その密閉容器2内に電極巻回体3、2つの円盤状集電板4、5および電解液が収容されている。

【0 0 0 9】

図3に示すように、電極巻回体3は次のように構成されている。即ち、帯状正極6、帯状負極7およびそれらの一方、実施例では帯状正極6を挟む2つの帯状セパレータ8、9よりなり、且つ帯状正極6におけるA1製帯状集電箔10の長手方向に沿う一端縁部10aおよび帯状負極7におけるA1製帯状集電箔11の長手方向に沿う他端縁部11aをそれぞれ両帯状セパレータ8、9の長手方向に沿う両端縁部から突出させた重合せ物を、帯状正極6の内側に在る一方の帯状セパレータ8が最も内側に位置するようにA1製巻心12を中心に渦巻状に巻回したものである。この場合、帯状正、負極6、7間に存する他方の帯状セパレータ9は、最外周の帯状負極7を覆うべく略一卷分だけ帯状負極7の終端より延出している。

【0 0 1 0】

帯状正、負極 6, 7 において、それらの帯状集電箔 10, 11 の両面に一対の分極性電極 13 がそれぞれ積層形成されている。ただし、両集電箔 10, 11 において、両セパレータ 8, 9 から突出する、長手方向に沿う前記一、他端縁部 10a, 11a には電極は存在せず、それら両端縁部 10a, 11a は巻回によって集電板 4, 5 との接続部 14, 15 を形成する。

#### 【0011】

図 1, 2, 4 に示すように、密閉容器 2 は A1 製有底筒形本体 2a と、その開口を閉鎖する蓋体 16 とよりなり、その蓋体 16 は次のように構成される。蓋体 16 は A1 合金製短円筒体 17 を有し、その一端部が筒形本体 2a の開口に嵌合され、その一端部近傍外周面に存する環状突出部 18 が筒形本体 2a にレーザ溶接される。また短円筒体 17 の一端部近傍内周面に存する環状突出部 19 に電気絶縁性樹脂製環状板 20 の外周溝 21 が嵌着され、またその環状板 20 の内周溝 22 に A1 合金製筒状正極端子 23 の外周面に存する環状突出部 24 が嵌着されている。

#### 【0012】

一方の A1 合金製円盤状集電板 4 において、その中心に在るボス 26 は筒状正極端子 23 の中心孔 27 に挿入されてそれにレーザ溶接されている。また円盤部 28 は、放射状に配列されて下方に突出する複数の横断面 U 字形をなす凹条 29 を有し、それら凹条 29 の底部に帯状正極 6 の接続部 14 が押し潰された状態にてレーザ溶接されている。

#### 【0013】

他方の A1 合金製円盤状集電板 5 において、その中心に在るボス 30 は、図 5 にも示すように、負極端子 32 である有底筒形本体 2a の底壁にある中心孔 33 に挿入されてレーザ溶接されている。また円盤部 34 は、放射状に配列されて上方へ突出する複数の横断面逆 U 字形をなす凸条 35 を有し、それら凸条 35 の稜線状部分に帯状負極 7 の接続部 15 が前記と同様に押し潰された状態にてレーザ溶接されている。底壁外面には、中心孔 33 を囲む環状突出部 36 が存する。

#### 【0014】

正極側集電板 4 と負極側集電板 5 の両円盤部 28, 34 は同一の形状を有し、相隣る両凹条 29 間および両凸条 35 間には電解液を通すための貫通孔（図示せず）が形成されている。電解液は、負極側円盤状集電板 5 のボス 30 に形成された注入孔 38 から密閉容器 2 内に注入され、その後、注入孔 38 は、図示しないゴム栓により封鎖される。

#### 【0015】

図 6 において、ボタン型電気二重層キャパシタ 41 は、ケース 42 と、そのケース 42 内に収容された一対の分極性電極 43, 44 およびそれらの間に挟まれたスペーサ 45 と、ケース 42 内に充填された電解液とを有する。ケース 42 は開口部 46 を有する A1 製器体 47 およびその開口部 46 を閉鎖する A1 製蓋板 48 よりなり、その蓋板 48 の外周部および器体 47 の内周部間はシール材 49 によりシールされている。

#### 【0016】

分極性電極用活性炭の製造方法に当っては、炭素原料を紡糸により繊維状に成形するか、または粉碎により粉末状に形成する工程と、炭素原料に酸素架橋処理を施す工程と、酸素架橋後の炭素原料に炭素化处理を施して炭素化物を得る工程と、炭素化物に粉碎処理を施す工程と、粉碎後の炭素化物にアルカリ賦活処理を施し、次いで洗浄・ろ過・乾燥を行って活性炭を得る工程とを順次行うものである。

#### 【0017】

炭素原料としては易黒鉛化性炭素原料が用いられ、その炭素原料には、合成メソフェーズピッチ、石油メソフェーズピッチ、石炭メソフェーズピッチ、石油コークス、石炭コークス、石油ピッチ、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、PAN 等が該当する。炭素原料の粉碎は一般的な方法で行われ、その際、ボールミル、ジェットミル、高速回転ミル等が用いられる。

#### 【0018】

酸素架橋処理は、炭素原料において、相隣る両縮合多環芳香族化合物の両ベンゼン環相



互を酸素を介し架橋するために行われる。これにより炭素化处理において炭素原料を熔融させることなく炭素化させる、つまり固相炭素化を実現することができる。炭素原料が熔融すると、再配向が発生すると共にメソーゲンの縮合が起こるため好ましくない。処理に当っては、酸素気流中にて、加熱温度  $T$  を  $140^{\circ}\text{C} \leq T \leq 350^{\circ}\text{C}$  に、また加熱時間  $t$  を  $10^{-3}$  時間  $\leq t \leq 10$  時間にそれぞれ設定する。なお、酸素架橋処理を行わなくても活性炭を得ることは可能である。

#### 【0019】

炭素化处理は、連続ベルト炉、連続式ロータリキルン等を用い、不活性ガス中にて、加熱温度  $T$  を  $500^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1000^{\circ}\text{C}$  に、また処理時間  $t$  を  $10^{-3}$  時間  $\leq t \leq 10$  時間にそれぞれ設定して行われる。その際、特に、炉内温度を調節して、炭素原料全体の温度の均一化を図り、これにより、平均真比重  $M_G$  が  $1.450 \leq M_G \leq 1.650$  であり、且つ真比重の範囲（真比重の最大値と真比重の最小値との差） $r$  が  $r \leq 0.025$  である炭素化物を得る。この場合、平均真比重  $M_G$  が  $M_G < 1.450$  では活性炭の低密度化に伴い、電極成形密度が小さくなるため、電気二重層キャパシタの静電容量を向上させることができない。一方、 $M_G > 1.650$  ではアルカリ賦活処理において処理剤の炭素化物への浸透が不均一となるため活性炭の品質も不均一となる。また真比重の範囲  $r$  が  $r > 0.025$  では活性炭の品質ばらつきが大となるため電気二重層キャパシタの静電容量を安定化させることができない。連続ベルト炉等を用いると炭素化物の生産性を高めることが可能である。

#### 【0020】

粉碎処理においては、ボールミル、ジェットミル、高速回転ミル（例えばラボカッタミル）等の粉碎機が用いられる。粉末状炭素化物の平均粒径  $A_d$  は  $1\ \mu\text{m} \leq A_d \leq 50\ \mu\text{m}$  に設定され、このような整粒を行うことによりアルカリ賦活処理の効率を向上させることができる。なお、アルカリ賦活後において、粉碎処理を行うようにしてもよい。

#### 【0021】

粉末状炭素化物に関するアルカリ賦活処理において、その処理剤としては  $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$  等が用いられ、粉末状炭素化物と処理剤との重量比は、 $1:1.5 \sim 2.5$ 、好ましくは、 $1:1.7 \sim 2.2$  である。またその処理に当っては、不活性ガス雰囲気中にて、加熱温度  $T$  を  $600^{\circ}\text{C} \leq T < 1000^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $700^{\circ}\text{C} \leq T \leq 850^{\circ}\text{C}$  に、また処理時間  $t$  を  $10^{-3}$  時間  $\leq t \leq 10$  時間にそれぞれ設定する。加熱温度は設定温度  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  程度に制御される。アルカリ賦活後、前記諸作業を行うことによって、所定の活性炭が得られる。この活性炭は、 $700^{\circ}\text{C}$  での強熱灰分が  $300\ \text{ppm}$  以下、特に、ICP 発光分析によるカリウム量は  $200\ \text{ppm}$  以下、元素組成分析による酸素含有量が  $2\ \text{wt}\%$  以下、滴定法による全官能基量は  $1.0\ \text{meq/g}$  以下であった。アルカリ賦活処理においては、必要に応じその前段にて脱水の目的で、加熱温度  $T$  を  $400^{\circ}\text{C} \leq T \leq 450^{\circ}\text{C}$  に、また加熱時間  $t$  を  $10^{-1}$  時間  $\leq t \leq 10$  時間にそれぞれ設定した加熱処理が行われる。

#### 【0022】

以下、具体例について説明する。

#### 【0023】

A. 次のような方法で活性炭の例（1），（2），（3），（4）を製造した。

#### 【0024】

##### 〔I〕炭素原料の製造

$100\%$  光学異方性合成メソフェーズピッチを用いてメルトブロー法により紡糸を行い繊維状物を得た。次いで、この繊維状物を堆積して、炭素原料としての、厚さ  $5\ \text{cm}$  の帯状繊維集合体を得た。

#### 【0025】

##### 〔II〕酸素架橋処理

繊維集合体を、ステンレス鋼製金網よりなるベルトコンベヤに載せて処理炉内に導入し、空気供給量  $1500\ \text{m}^3/\text{min}$ 、昇温速度  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $320^{\circ}\text{C}$  にて  $30$  分間保持の条件で酸素架橋処理を行った。

## 【0026】

## 〔III〕炭素化处理

繊維集合体をベルトコンベヤに載せて連続ベルト炉内を通過させ、その間に繊維集合体の炭素化を行った。この場合、炉内上部の温度が790℃に、炉内中央部の温度が780℃に、炉内下部の温度が770℃にそれぞれなるように温度調節を行い、また処理時間を30分間に設定した。

## 【0027】

これにより、炭素化物集合体を得られ、その上面側における炭素化物の真比重は1.585であり、また厚さのほぼ2分の1位置における炭素化物の真比重は1.570であり、さらに下面側における炭素化物の真比重は1.560であった。よって、炭素化物の平均真比重 $M_G$ は $M_G = 1.572$ であり、また真比重の範囲 $r$ は $r = 0.025$ である。

## 【0028】

炭素化物集合体に、高速回転ミルを用い粉碎処理を施して平均粒径 $A_d$ が $A_d = 15 \mu m$ の粉末状炭素化物を得た。

## 【0029】

## 〔IV〕アルカリ賦活処理

(a) 300gの粉末状炭素化物と、570g（重量で粉末状炭素化物の1.9倍量）の純度85%のKOHペレットとを十分に混合し、次いでその混合物をNi製円筒形反応管に充填した。

## 【0030】

(b) その円筒形反応管を電気炉内に設置して、窒素気流中、昇温速度200℃/h、450℃にて3時間保持、それに次ぎ、730℃にて3時間保持した。次いで、円筒形反応管を電気炉から取出して処理粉末を常温まで冷却し、さらに蒸留水により処理粉末をスラリー状にして円筒形反応管より排出した。爾後、90℃の温水による洗浄、HClによる洗浄、ろ過および150℃以下の温度での乾燥を行って平均粒径 $A_d = 15 \mu m$ の活性炭の例(1)を得た。

## 【0031】

また前記アルカリ賦活処理において、KOHペレットの量を600g（重量で粉末状炭素化物の2倍量）に設定した、ということ以外は前記と同一条件にて活性炭の例(2)を得た。

## 【0032】

さらに前記アルカリ賦活処理において、KOHペレットの量を630g（重量で粉末状炭素化物の2.1倍量）に設定した、ということ以外は前記と同一条件にて活性炭の例(3)を得た。

## 【0033】

さらにまた前記アルカリ賦活処理において、KOHペレットの量を660g（重量で粉末状炭素化物の2.2倍量）に設定した、ということ以外は前記と同一条件にて活性炭の例(4)を得た。

## 【0034】

前記連続ベルト炉を用いた炭素化处理において、炉内上部の温度が790℃に、炉内中央部の温度が780℃に、炉内下部の温度が770℃にそれぞれなるように温度調節を行い、また処理時間を30分間に設定して炭素化物集合体を得た。この炭素化物集合体の上面側における炭素化物の真比重は、前記同様に1.585であり、また厚さのほぼ2分の1位置における炭素化物の真比重は、前記同様に1.570であり、さらに下面側における炭素化物の真比重は、前記同様に1.560であった。よって、前記同様に、炭素化物の平均真比重 $M_G$ は $M_G = 1.572$ であり、また真比重の範囲 $r$ は $r = 0.025$ である。

## 【0035】

B. 比較のため、次のような方法で活性炭の例(1a), (2a), (3a), (4a)を製造した。

## 【0036】

## 〔I〕炭素原料の製造

前記同様に、100%光学異方性合成メソフェーズピッチを用いてメルトブロー法により紡糸を行い繊維状物を得た。次いで、この繊維状物を堆積して、炭素原料としての、厚さ5cmの帯状繊維集合体を得た。

## 【0037】

## 〔II〕酸素架橋処理

前記同様に、繊維集合体をステンレス鋼製金網よりなるベルトコンベヤに載せて処理炉内に導入し、空気供給量 $1500\text{ m}^3/\text{min}$ 、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $320^\circ\text{C}$ にて30時間保持の条件で酸素架橋処理を行った。

## 【0038】

## 〔III〕炭素化処理

繊維集合体をベルトコンベヤに載せて連続ベルト炉内を通過させ、その間に繊維集合体の炭素化を行った。この場合、炉内上部の温度が $850^\circ\text{C}$ に、炉内中央部の温度が $790^\circ\text{C}$ に、炉内下部の温度が $740^\circ\text{C}$ にそれぞれなるように温度調節を行い、また処理時間を30分間に設定した。

## 【0039】

これにより、炭素化物集合体を得られ、その上面側における炭素化物の真比重は1.690であり、また厚さのほぼ2分の1位置における炭素化物の真比重は1.590であり、さらに下面側における炭素化物の真比重は1.460であった。よって、炭素化物の平均真比重 $M_G$ は $M_G = 1.580$ であり、また真比重の範囲 $r$ は $r = 0.230$ であって、前記 $r = 0.025$ に比べてほぼ1桁大であった。

## 【0040】

前記同様に、炭素化物集合体に、高速回転ミルを用い粉碎処理を施して平均粒径 $A_d$ が $A_d = 15\text{ }\mu\text{m}$ の粉末状炭素化物を得た。

## 【0041】

## 〔IV〕アルカリ賦活処理

(a) 前記同様に、300gの粉末状炭素化物と、570g（重量で粉末状炭素化物の1.9倍量）の純度85%のKOHペレットとを十分に混合し、次いでその混合物をNi製円筒形反応管に充填した。

## 【0042】

(b) その円筒形反応管を電気炉内に設置して、窒素気流中、昇温速度 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 、 $450^\circ\text{C}$ にて3時間保持、それに次ぎ、 $730^\circ\text{C}$ にて3時間保持した。次いで、円筒形反応管を電気炉から取出して処理粉末を常温まで冷却し、さらに蒸留水により処理粉末をスラリー状にして円筒形反応管より排出した。爾後、 $90^\circ\text{C}$ の温水による洗浄、HClによる洗浄、ろ過および $150^\circ\text{C}$ 以下の温度での乾燥を行って平均粒径 $A_d = 15\text{ }\mu\text{m}$ の活性炭の例(1a)を得た。

## 【0043】

また前記アルカリ賦活処理において、KOHペレットの量を600g（重量で粉末状炭素化物の2倍量）に設定した、ということ以外は前記と同一条件にて電極用活性炭の例(2a)を得た。

## 【0044】

さらに前記アルカリ賦活処理において、KOHペレットの量を630g（重量で粉末状炭素化物の2.1倍量）に設定した、ということ以外は前記と同一条件にて電極用活性炭の例(3a)を得た。

## 【0045】

さらにまた前記アルカリ賦活処理において、KOHペレットの量を660g（重量で粉末状炭素化物の2.2倍量）に設定した、ということ以外は前記と同一条件にて電極用活性炭の例(4a)を得た。

## 【0046】



前記連続ベルト炉を用いた炭素化处理において、炉内上部の温度が850℃に、炉内中央部の温度が750℃に、炉内下部の温度が650℃にそれぞれなるように温度調節を行い、また処理時間を30分間に設定して炭素化物集合体を得た。この炭素化物集合体の上面側における炭素化物の真比重は1.670であり、また厚さのほぼ2分の1位置における炭素化物の真比重は1.550であり、さらに下面側における炭素化物の真比重は1.390であった。よって、炭素化物の平均真比重 $M_g$ は $M_g = 1.537$ であり、また真比重の範囲 $r$ は $r = 0.280$ 、といったように大であった。

【0047】

C. 活性炭の比表面積および細孔容積

活性炭の例(1)～(4)および例(1a)～(4a)について、それらの比表面積を窒素吸着によるBET法により測定し、またそれらの細孔容積をt-プロット法により測定した。

【0048】

表1は、活性炭の例(1)等の比表面積と細孔容積を示す。

【0049】

【表1】

活性炭	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	細孔容積 ( $\text{ml}/\text{g}$ )
例(1)	647	0.305
例(1a)	638	0.305
例(2)	741	0.336
例(2a)	728	0.335
例(3)	795	0.351
例(3a)	796	0.352
例(4)	852	0.377
例(4a)	876	0.380

【0050】

活性炭において、高い静電容量と耐久性を持つためには、前記比表面積 $A$ が $A \leq 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、また前記細孔容積 $V$ が $V \geq 0.3 \text{ ml}/\text{g}$ であることが望ましい。表1より、活性炭の例(1)等はこれらの要件を満たしていることが判る。

【0051】

また活性炭の例(1)と例(1a)、例(2)と例(2a)、例(3)と例(3a)および例(4)と例(4a)とはそれぞれ異なった炭素化物を用いて得られたものであるに

も拘らず、比表面積および細孔容積はほぼ同じであることが判る。

【0 0 5 2】

D-1. 円筒型電気二重層キャパシタの製作

活性炭の例(1), カーボンブラック(導電フィラ)およびP T F E(結着剤)を8 5 . 6 : 9 . 4 : 5の重量比となるように秤量し、次いでその秤量物を混練し、その後、混練物を用いて圧延を行うことによって、密度が0 . 8 ~ 1 . 0 g / mlで厚さが1 5 0  $\mu$  mの電極シートを製作した。電極シートから2枚の分極性電極を切出し、これら2枚の分極性電極を用いて、図1~5に示した円筒型電気二重層キャパシタの例(1)を製作した。電解液としては、1 . 8 M / Lのトリエチルメチルアンモニウム・テトラフロオロボレーイト [ ( C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> )<sub>3</sub> C H<sub>3</sub> N B F<sub>4</sub> ] のプロピレンカーボネート溶液を用いた。活性炭の例(2)~(4), (1 a)~(4 a)を用い、前記同様の方法で、7種の円筒型電気二重層キャパシタの例(2)~(4), (1 a)~(4 a)を製作した。

【0 0 5 3】

D-2. ボタン型電気二重層キャパシタの製作

活性炭の例(1), カーボンブラック(導電フィラ)およびP T F E(結着剤)を8 5 . 6 : 9 . 4 : 5の重量比となるように秤量し、次いでその秤量物を混練し、その後、混練物を用いて圧延を行うことによって、密度が0 . 8 ~ 1 . 0 g / mlで厚さが1 5 0  $\mu$  mの電極シートを製作した。電極シートから直径2 0  $\mu$  mの2枚の分極性電極を切出し、これら2枚の分極性電極と、直径2 0 mm, 厚さ7 5  $\mu$  mのP T F E製スペーサ、電解液等を用いて図6のボタン型電気二重層キャパシタの例(1)を製作した。電解液としては、1 . 8 M / Lのトリエチルメチルアンモニウム・テトラフロオロボレーイト [ ( C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> )<sub>3</sub> C H<sub>3</sub> N B F<sub>4</sub> ] のプロピレンカーボネート溶液を用いた。活性炭の例(2)~(4), (1 a)~(4 a)を用い、前記同様の方法で、7種のボタン型電気二重層キャパシタの例(2)~(4), (1 a)~(4 a)を製作した。

【0 0 5 4】

E. 活性炭の体積静電容量密度

ボタン型電気二重層キャパシタの例(1)等について、次のような充放電サイクルを行い、次いでエネルギー換算法にて各活性炭の単位体積当りの静電容量密度、つまり体積静電容量密度 ( F / cm<sup>3</sup> ) を求めた。充放電では、2 . 7 Vまで9 0分間の定電流定電圧充電を行い、次いで9 0分間の定電流放電を、2 m A / cm<sup>2</sup> の電流密度で0 Vまで行った。

【0 0 5 5】

表2は、活性炭の例(1)等の体積静電容量密度 ( F / cm<sup>3</sup> ) を示す。

【0 0 5 6】

【表 2】

活性炭	体積静電容量密度 (F / cm <sup>3</sup> )
例 (1)	3 2. 3
例 (1 a)	3 0. 5
例 (2)	3 3. 7
例 (2 a)	3 1. 5
例 (3)	3 3. 0
例 (3 a)	3 0. 1
例 (4)	3 2. 5
例 (4 a)	2 9. 5

## 【0 0 5 7】

表 2 より，体積静電容量密度の大小関係は，活性炭の例 (1) > 例 (1 a) ; 例 (2) > 例 (2 a) ; 例 (3) > 例 (3 a) ; 例 (4) > 例 (4 a) であることが判る。

## 【0 0 5 8】

## F. 耐久性テスト

円筒型電気二重層キャパシタの例 (1) 等について，2 5 ℃にて 2 . 7 V の定電圧印加を 2 4 時間行い，次いで静電容量を測定して，これを初期値とした。次いで，円筒型電気二重層キャパシタの例 (1) 等について，4 5 ℃の恒温槽内で 2 . 7 V の定電圧印加を 4 8 , 2 0 0 , 4 0 0 , 8 0 0 , 1 0 0 0 および 1 2 0 0 時間行い，各時間経過毎に静電容量を測定した。表 3 は測定結果を示す。

## 【0 0 5 9】

【表 3】

電気二重層 キャパシタ	初期値	電圧印加時間 (h)					
		48	200	400	800	1000	1200
例 (1)	2035	1872	1811	1730	1648	1608	1587
例 (1 a)	1922	1749	1691	1614	1422	1345	1326
例 (2)	2125	1976	1913	1870	1806	1785	1785
例 (2 a)	1985	1806	1745	1667	1508	1430	1390
例 (3)	2092	1945	1882	1841	1778	1757	1757
例 (3 a)	1895	1743	1649	1592	1535	1497	1478
例 (4)	2048	1925	1863	1822	1760	1740	1740
例 (4 a)	1859	1747	1673	1635	1580	1561	1560
		静電容量 (F)					

【0060】

図7は、表3に基づき円筒型電気二重層キャパシタの例(1)等について電圧印加時間と静電容量との関係をグラフ化したものである。図7より、円筒型電気二重層キャパシタ、つまり活性炭について、例(1)は例(1a)に、例(2)は例(2a)に、例(3)は例(3a)にそれぞれ比べて優れた耐久性を有することが判る。例(4)は例(4a)に比べて僅かではあるが耐久性の向上が認められる。

【0061】

また円筒型電気二重層キャパシタの例(1)等について、(測定値/初期値)×100(%)として静電容量維持率を求めたところ、表4の結果を得た。

【0062】



【表 4】

電気二重層 キャパシタ	初期値	電 圧 印 加 時 間 (h)					
		4 8	2 0 0	4 0 0	8 0 0	1 0 0 0	1 2 0 0
例 (1)	1 0 0	9 2	8 9	8 5	8 1	7 9	7 8
例 (1 a)	1 0 0	9 1	8 8	8 4	7 4	7 0	6 9
例 (2)	1 0 0	9 3	9 0	8 8	8 5	8 4	8 4
例 (2 a)	1 0 0	9 1	8 8	8 4	7 6	7 2	7 0
例 (3)	1 0 0	9 3	9 0	8 8	8 5	8 4	8 4
例 (3 a)	1 0 0	9 2	8 7	8 4	8 1	7 9	7 8
例 (4)	1 0 0	9 4	9 1	8 9	8 6	8 5	8 5
例 (4 a)	1 0 0	9 4	9 0	8 8	8 5	8 4	8 4
静電容量維持率 (%)							

【0 0 6 3】

表 2 および表 4 に基づき、活性炭の例 (1) ～ (4) および例 (1 a) ～ (4 a) について、電圧印加 1 0 0 0 時間経過後の体積静電容量密度を算出し、それらの値と表 2 の初期値との関係をグラフ化したところ、図 8 の結果を得た。図 8 から、例 (1) は例 (1 a) に、例 (2) は例 (2 a) に、例 (3) は例 (3 a) にそれぞれ比べて体積静電容量密度の減少率が低く、優れた耐久性を有することが判る。例 (4) は例 (4 a) に比べて僅かではあるが耐久性の向上が認められる。

【0 0 6 4】

円筒型電気二重層キャパシタ 1 においては、帯状正、負極 6, 7 の幅および長さの調整を行って任意の大きさの電極巻回体 3 を簡単に製作することができ、また巻回強さを高め

て帯状正, 負極 6, 7 を圧密化し, 活性炭の充填率の向上を図ることが可能である。円筒状密閉容器 2 は容積当りのエネルギー密度  $W \cdot h / L$  を高めたものであり, 容器 2 の内容積に対する活性炭の体積分率は 44% であった。容器としては充放電による体積変化が 1% 以下であるものが好ましく, その構成材料には, Al, Ti, Mg, Fe, Cr, Ni, Mn, Ca および Zr, またはこれらのうちの少なくとも一種を含む合金が該当するが, これらに限定されることはない。電気二重層キャパシタを, 複数のセルを積み重ねて, 立方体, 直方体等のスタック型に構成することが可能である。このように構成すると, キャパシタモジュールの体積効率を円筒型のものを用いた場合よりも向上させることができる。

#### 【0065】

電解液は, 前記のものに限定されることはなく, 高濃度の電解液が得られる, 電解質および溶媒の組み合わせが望ましい。例えば, 電解質としては, 前記以外の四級アンモニウムカチオン, プリロジニウムカチオン, イオン性液体, 例えばアルキルイミダゾリウム類を挙げることができる。また, 溶媒としては, プロピレンカーボネート, エチレンカーボネート等の環状カーボネート類, 鎖状カーボネート類, 置換基としてハロゲン (Cl, F 等) を含んだカーボネート誘導体等を挙げることができる。誘電率が小さいジメチルカーボネート, エチルメチルカーボネート, ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート類はイオン性液体の溶媒に適している。また溶媒は単一物または混合物として用いられる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0066】

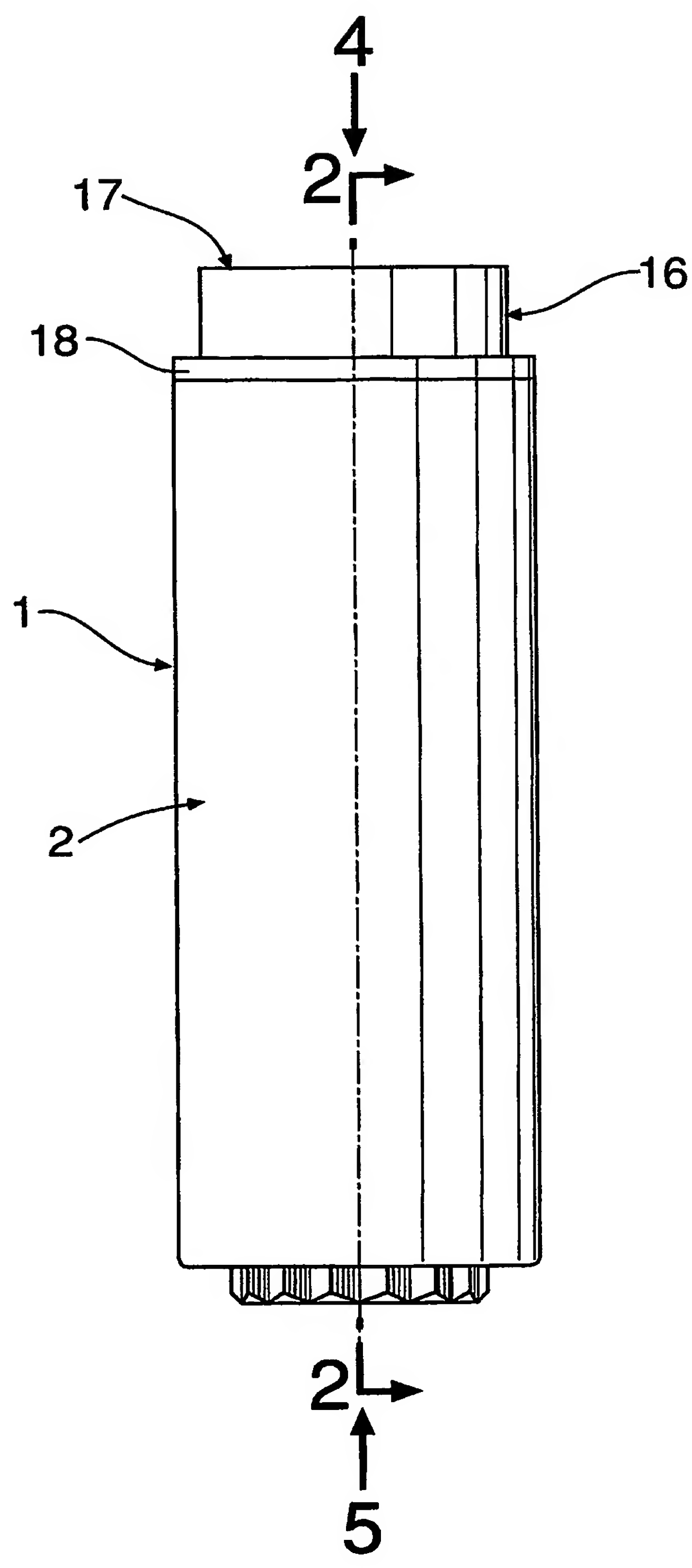
- 【図 1】円筒型電気二重層キャパシタの正面図である。
- 【図 2】図 1 の 2-2 線断面図である。
- 【図 3】電極巻回体の構造説明用要部破断斜視図である。
- 【図 4】図 1 の 4 矢視図である。
- 【図 5】図 1 の 5 矢視図である。
- 【図 6】ボタン型電気二重層キャパシタの要部縦断正面図である。
- 【図 7】電圧印加時間と静電容量との関係を示すグラフである。
- 【図 8】体積静電容量密度の変化を示すグラフである。

#### 【符号の説明】

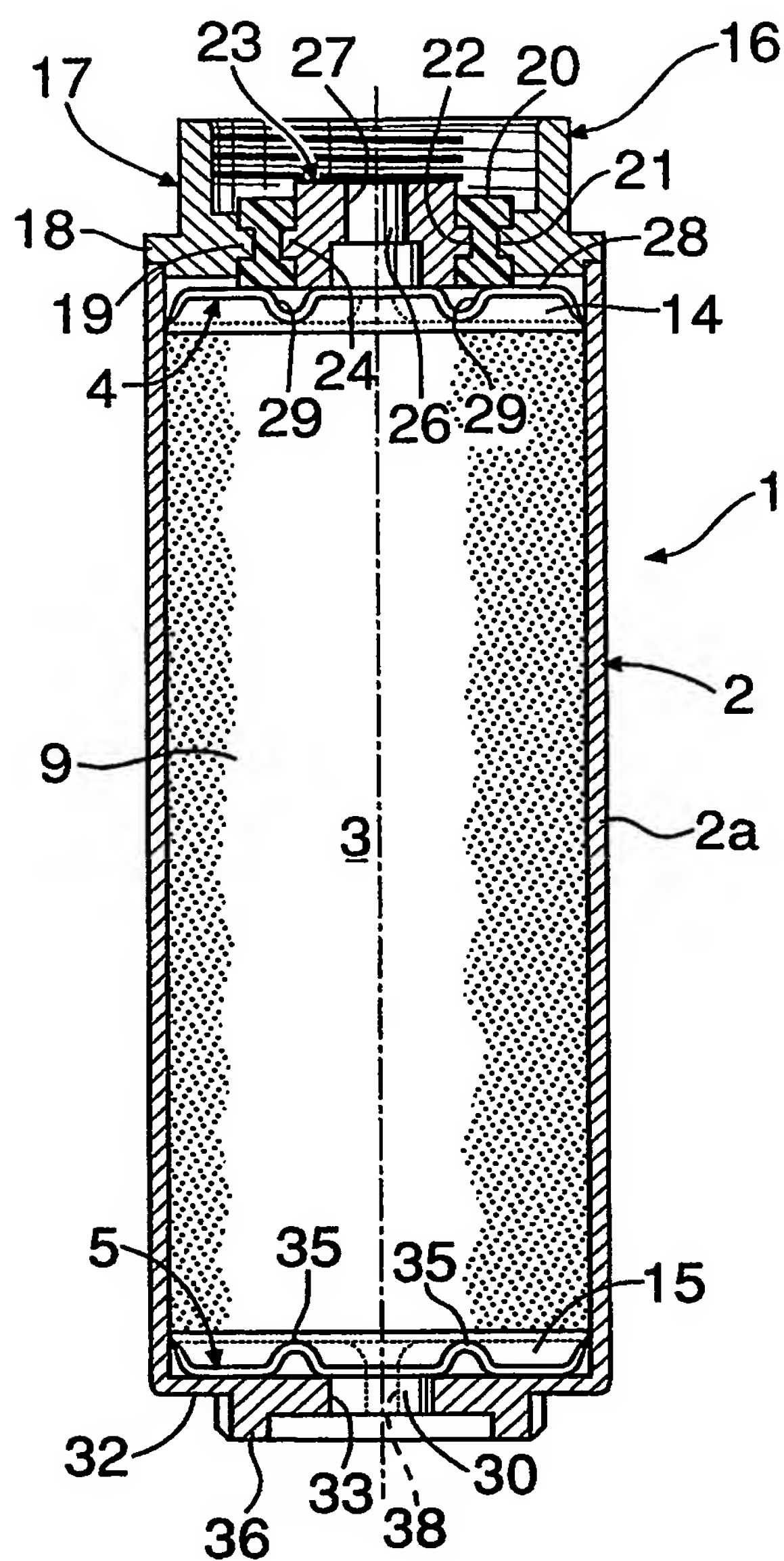
#### 【0067】

- 1 ..... 円筒型電気二重層キャパシタ
- 3 ..... 電極巻回体
- 4, 5 ..... 円盤状集電板
- 6 ..... 帯状正極
- 7 ..... 帯状負極
- 8, 9 ..... 帯状セパレータ
- 10, 11 ..... 帯状集電箔
- 13 ..... 分極性電極
- 41 ..... ボタン型電気二重層キャパシタ
- 43, 44 ..... 分極性電極
- 45 ..... スペース

【書類名】 図面  
【図 1】

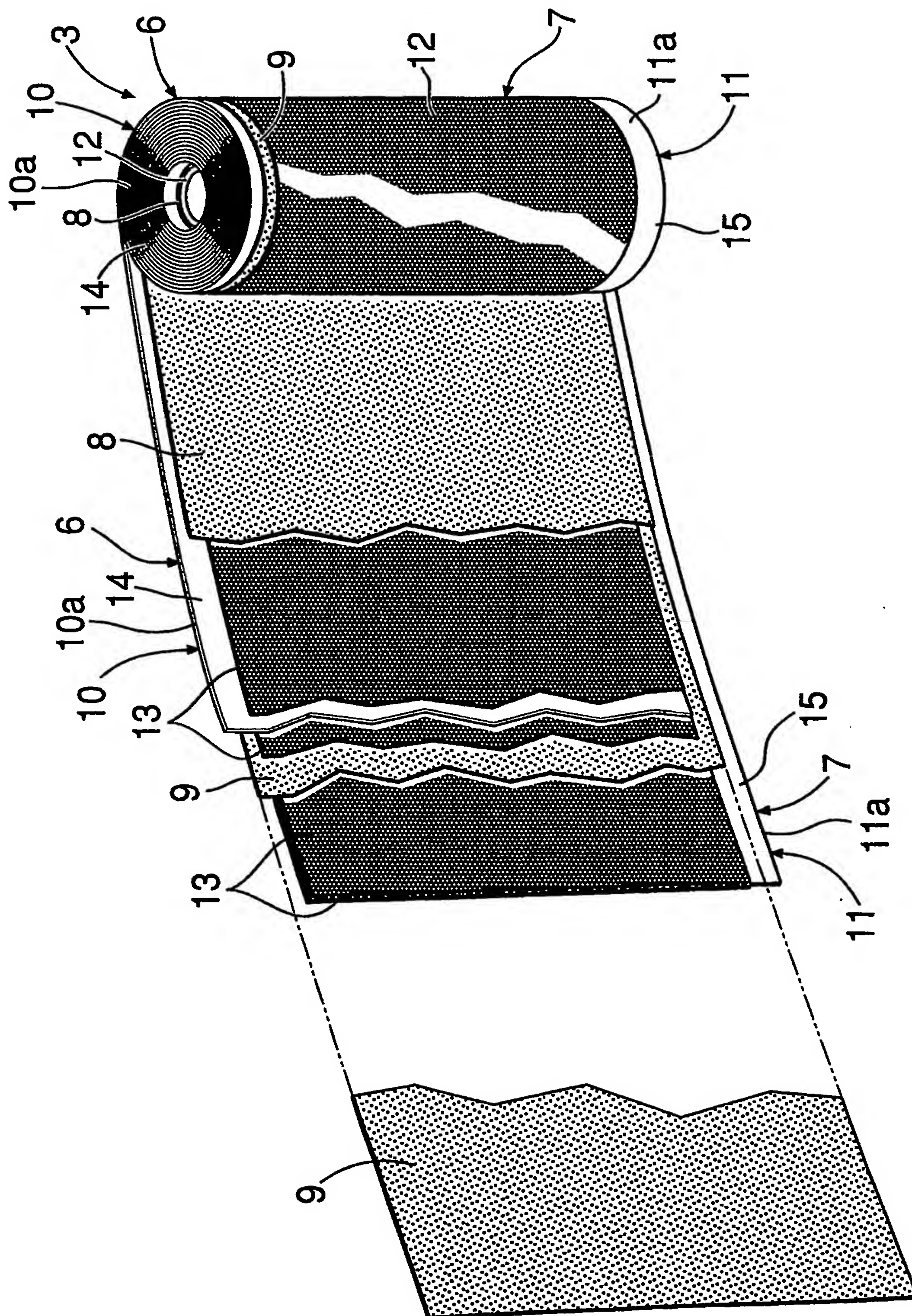


【圖 2】

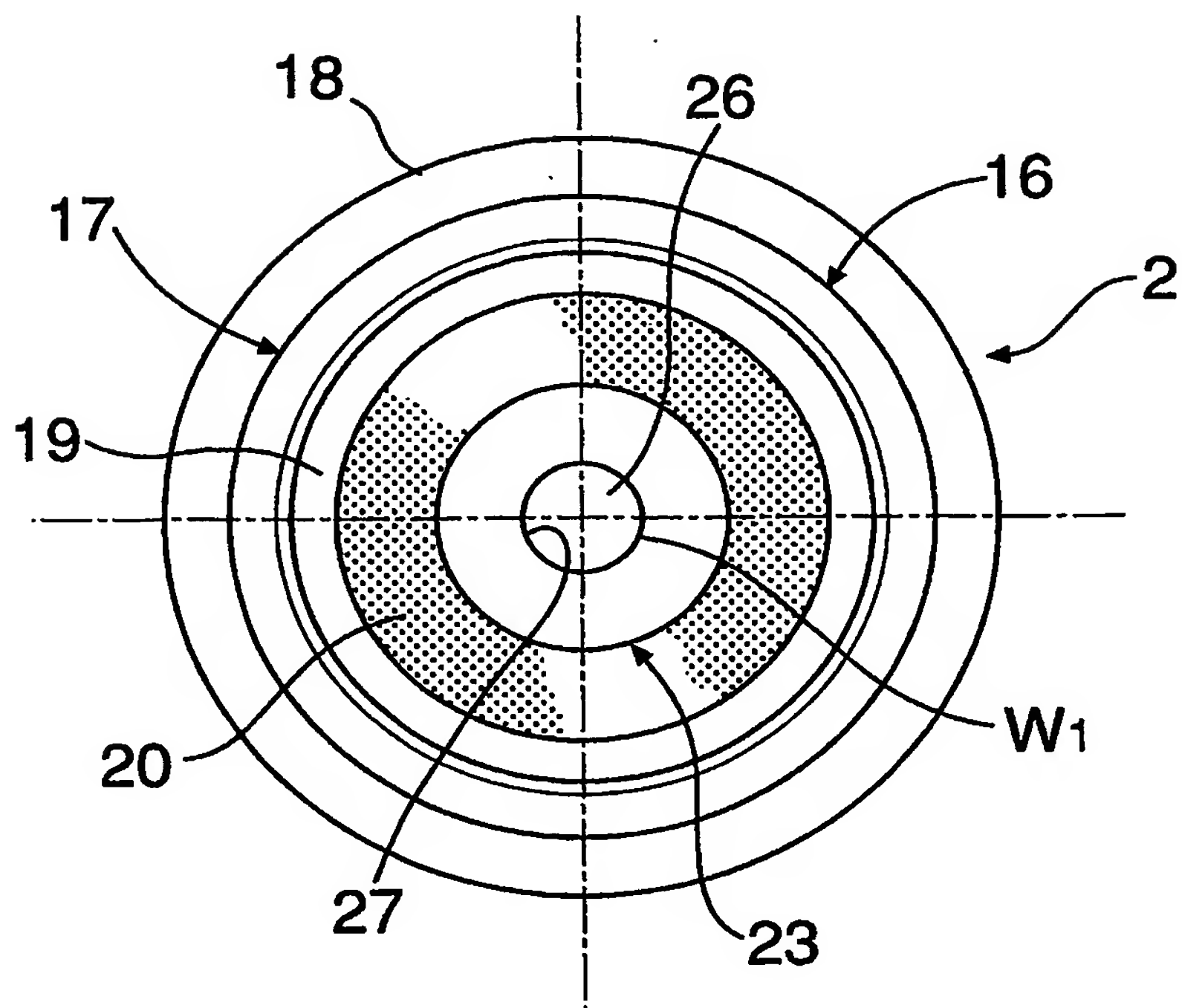




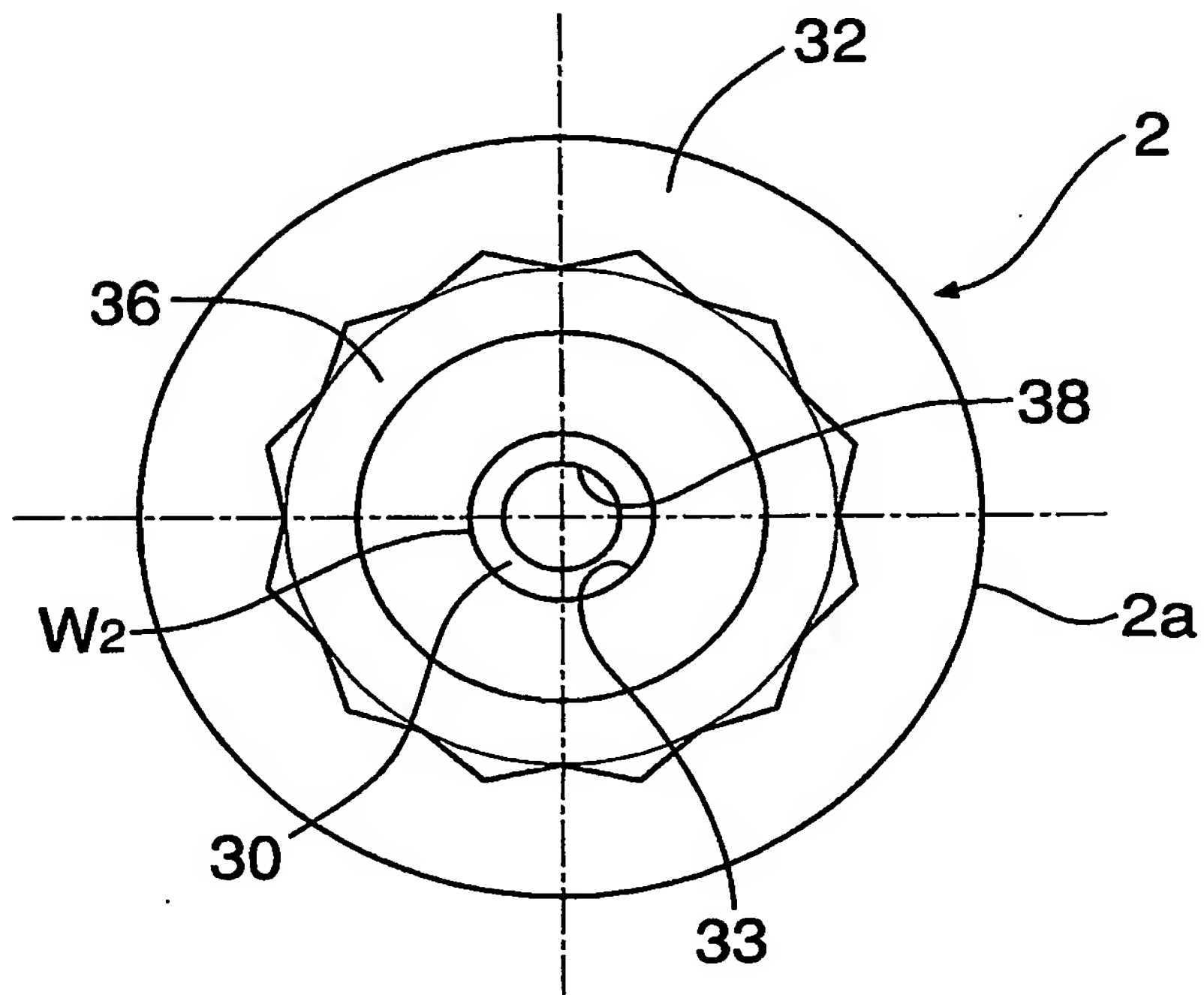
【図 3】



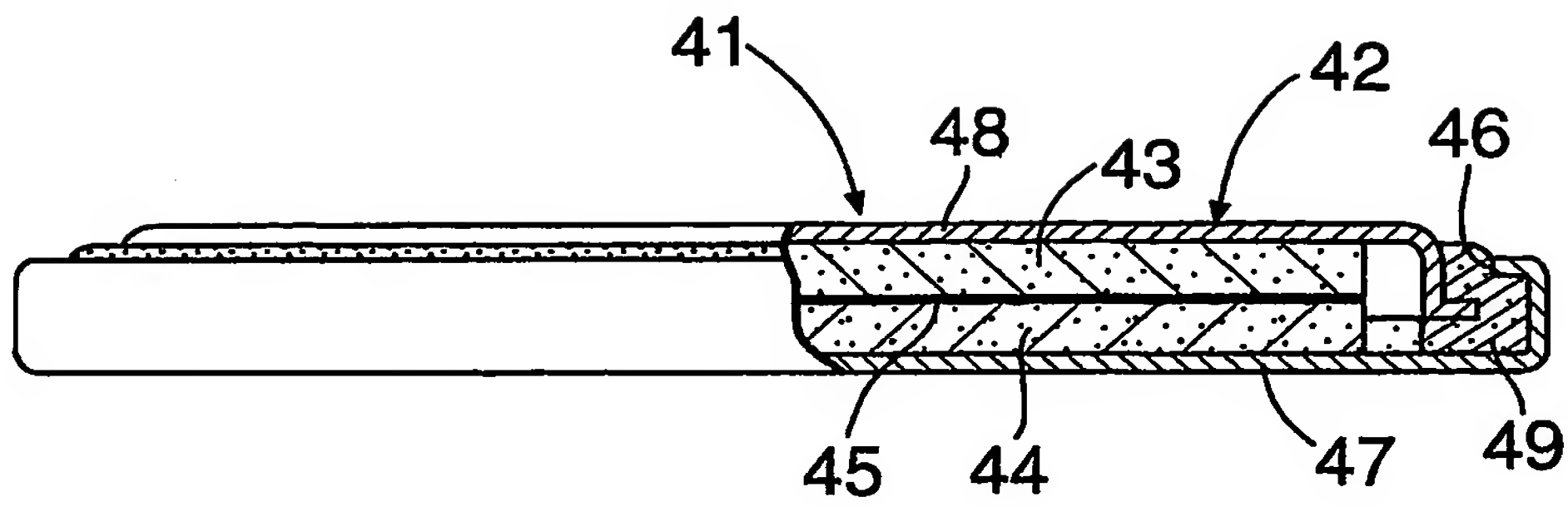
【図 4】



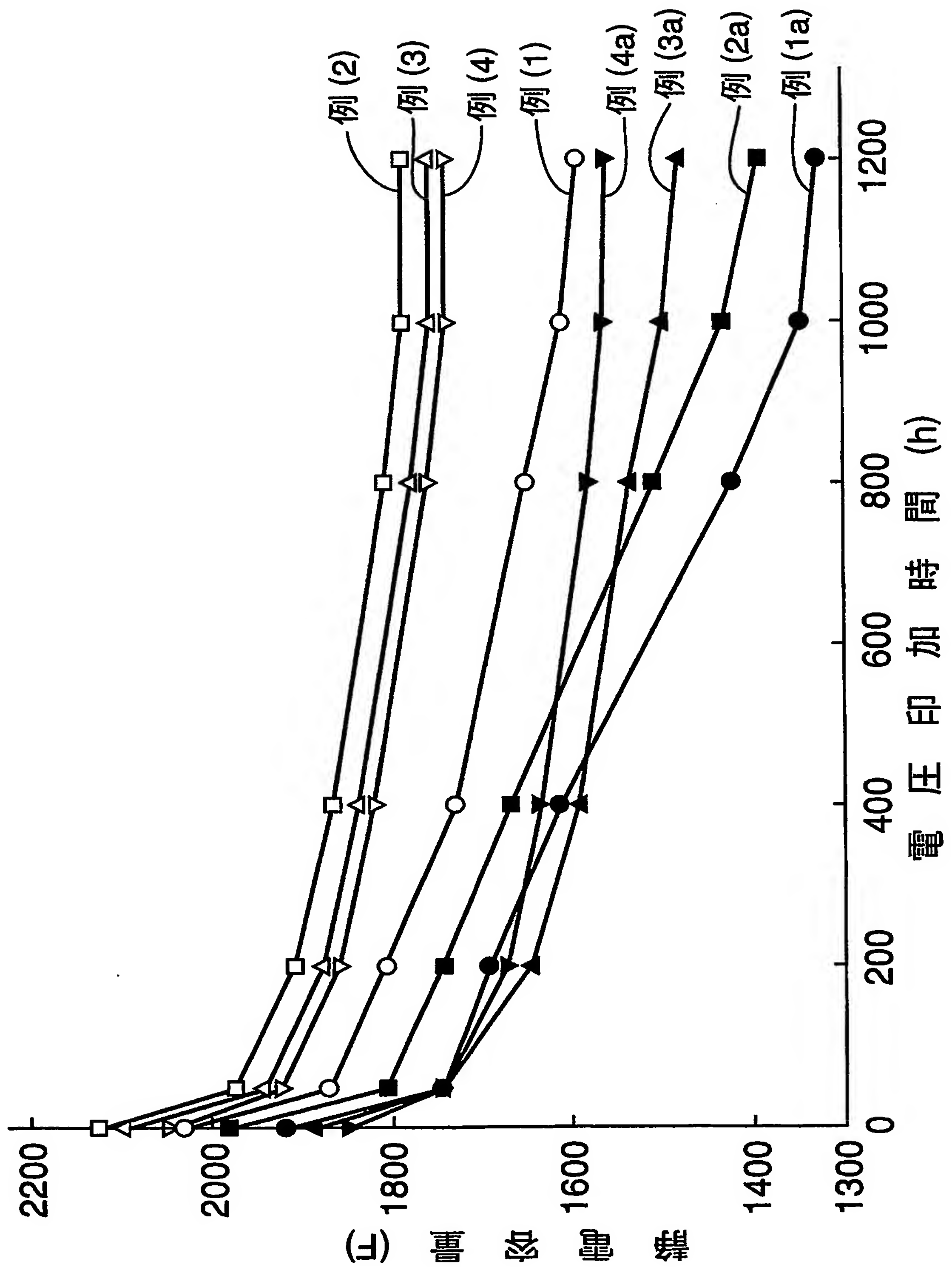
【図 5】



【図 6】

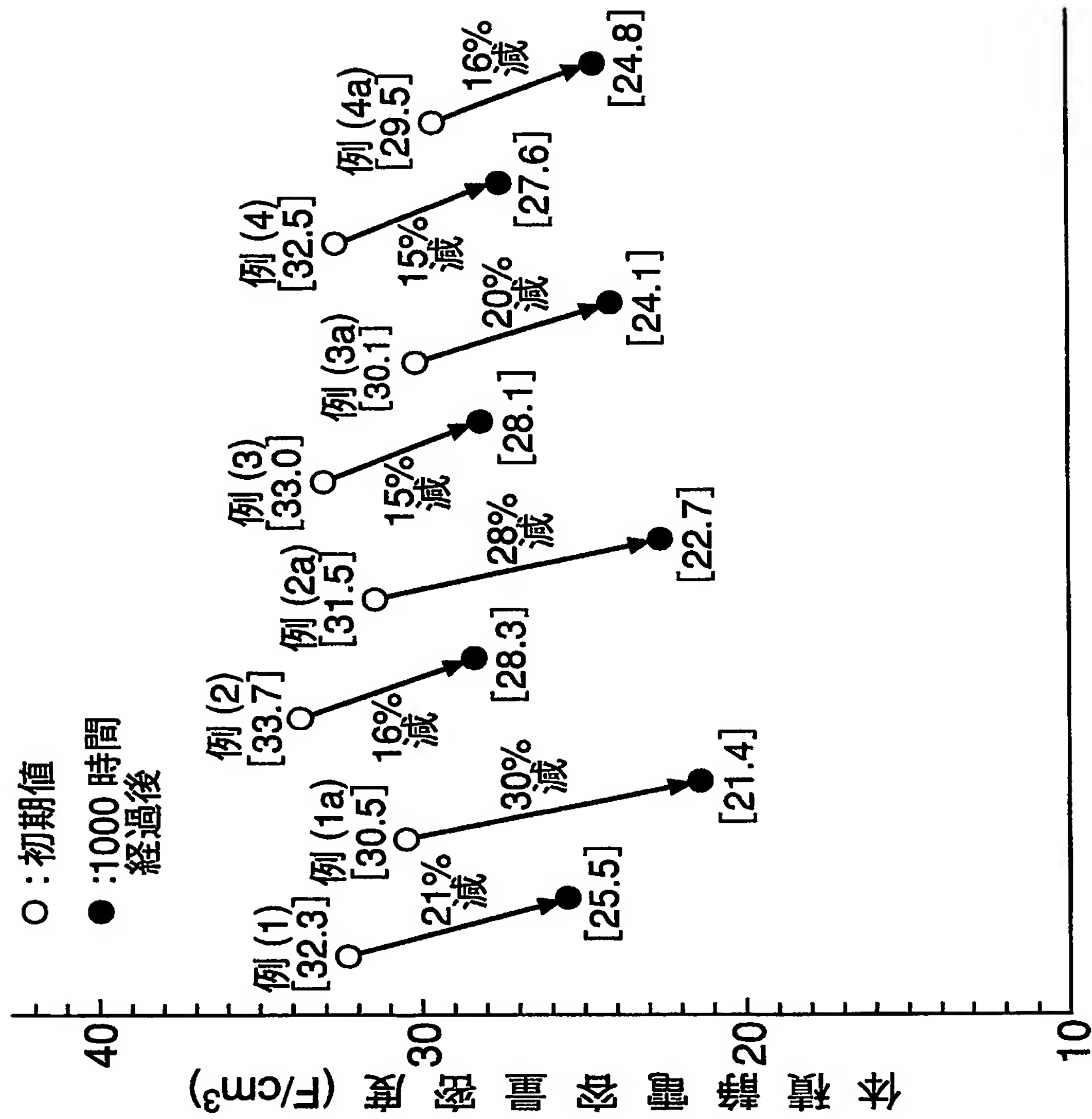


【図 7】





【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた耐久性を備え、高い静電容量を長期に亘り維持することが可能な、電気二重層キャパシタの電極用活性炭を得る。

【解決手段】 炭素化物にアルカリ賦活処理を施して、電気二重層キャパシタの電極用活性炭を製造するに当り、炭素化物として、平均真比重 $M_G$  が  $1.450 \leq M_G \leq 1.650$  であり、且つ真比重の範囲  $r$  が  $r \leq 0.025$  であるものを用いる。

【選択図】 図 8

【書類名】 出願人名義変更届  
【整理番号】 H103198501  
【提出日】 平成16年 4月21日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2003-319875  
【承継人】  
    【識別番号】 000005326  
    【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社  
【承継人】  
    【識別番号】 390001177  
    【氏名又は名称】 クラレケミカル株式会社  
【承継人代理人】  
    【識別番号】 100071870  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 落合 健  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100097618  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 仁木 一明  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 003001  
    【納付金額】 4,200円  
【その他】 譲渡証書, 委任状を本日付提出の手続補足書により補足する。  
【提出物件の目録】  
    【包括委任状番号】 9713028

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 1 9 8 7 5
受付番号	5 0 4 0 0 6 8 0 1 6 5
書類名	出願人名義変更届
担当官	鈴木 康子 9 5 8 4
作成日	平成 1 6 年 6 月 9 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【承継人】

【識別番号】	390001177
【住所又は居所】	岡山県備前市鶴海 4 3 4 2
【氏名又は名称】	クラレケミカル株式会社

## 【承継人】

【識別番号】	000005326
【住所又は居所】	東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】	本田技研工業株式会社

## 【承継人代理人】

申請人

【識別番号】	100071870
【住所又は居所】	東京都台東区台東 2 丁目 6 番 3 号 T O ビル 落 合特許事務所
【氏名又は名称】	落合 健

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100097618
【住所又は居所】	東京都台東区台東 2 丁目 6 番 3 号 T O ビル 落 合特許事務所
【氏名又は名称】	仁木 一明



特願 2 0 0 3 - 3 1 9 8 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 3 2 6 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 9 月 6 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号
氏 名	本田技研工業株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 1 9 8 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 8 1 3 4 3 ]

1. 変更年月日	2 0 0 1 年 1 月 1 6 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区虎ノ門 2 丁目 1 0 番 1 号
氏 名	鹿島石油株式会社

特願 2 0 0 3 - 3 1 9 8 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 3 9 0 0 0 1 1 7 7 ]

1. 変更新月日	1 9 9 0 年 9 月 2 6 日
[変更理由]	新規登録
住 所	岡山県備前市鶴海 4 3 4 2
氏 名	クラレケミカル株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/013575

International filing date: 10 September 2004 (10.09.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-319875  
Filing date: 11 September 2003 (11.09.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse